

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**

(11)Publication number : 10-041262

(43)Date of publication of application : 13.02.1998

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

H01L 21/306

(21)Application number : 08-194434

(71)Applicant : FUJITSU LTD

(22)Date of filing : 24.07.1998

(72)Inventor : SUGITA YOSHIHIRO  
WATANABE SATORU**(54) CLEANING AND MANUFACTURING METHOD OF SEMICONDUCTOR DEVICE****(57)Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To remove contamination composed of metals and metal oxides/ hydroxides, without damaging metal wirings, or to facilitate the waste liq. treatment.

**SOLUTION:** A hydrogen gas is dissolved in water or electrolytic water soln. to prepare a cleaning liq. The water soln. uses a field ionized water or carbonate water soln. contg. dissolved H gas. Oxygen or hydrogen peroxide is further added to these cleaning liqs. The oxidation reduction potential of the cleaning liq. is adjusted to optimally control the ratio of the dissolving rate of the metal to its compd. Since it can be effectively cleaned by a neutral or weak acid cleaning liq., the waste water treatment is not needed.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

29.08.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The washing approach which makes a penetrant remover the electrolyte water solution which melted the water which melted hydrogen gas, or hydrogen gas.

[Claim 2] The washing approach characterized by making PH of this water solution or less into nine in the washing approach according to claim 1.

[Claim 3] The washing approach which makes a penetrant remover the aerated water solution which melted the electric-field ion water or hydrogen gas which melted hydrogen gas.

[Claim 4] The washing approach characterized by adding a hydrogen peroxide to this penetrant remover in the washing approach according to claim 1, 2, or 3.

[Claim 5] The washing approach characterized by melting oxygen gas to this penetrant remover in the washing approach according to claim 1, 2, or 3.

[Claim 6] The manufacture approach of the semiconductor device characterized by having the process which washes a semi-conductor substrate using the washing approach according to claim 1, 2, 3, 4, or 5.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]****[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention relates to the washing approach of removing the metal adhering to a washed object front face, and its compound.

**[0002]** The process which washes and removes the pollutant containing the metal adhering to a washed object front face and its compound, for example, iron, a ferric acid ghost, and an iron hydroxide is often needed in the production process of a semiconductor device or manufacture of the magnetic head, and a maintenance process.

**[0003]** It is necessary to remove the metal and metallic compounds adhering to a washed object front face at this washing process, without corroding detailed wiring or the metal thin film formed in the washed object front face, and being damaged. Moreover, a penetrant remover is wanted to be able to carry out waste fluid processing easily.

**[0004]** For this reason, in the washing approach of removing a contamination metal and a contamination metallic oxide, the approach with easy waste fluid processing of a penetrant remover that the corrosion of a metal thin film is small and is demanded.

**[0005]**

**[Description of the Prior Art]** In the production process of a semiconductor device, the process which washes a washed object front face, for example, the front face of a semi-conductor substrate, with oxidizers, such as ammonia and hydrogen-peroxide mixture, is used widely. However, contamination with a metal pollutant, for example, iron, and its compound is unremovable with an oxidizer. For this reason, in order to remove metal contamination conventionally, it is common to add the acid cleaning process which used strong acid.

**[0006]** However, since wiring and a thin film are corroded by acid cleaning and it is damaged when metal wiring or a metal thin film is formed in the washed object front face, acid cleaning of the washed object with which this metal wiring or a metal thin film is formed cannot be carried out. Moreover, by the washing approach by strong acid, waste fluid processing of an acid penetrant remover takes an expensive facility. Furthermore, in rinsing after acid cleaning, the front face of metal wiring and a metal thin film oxidized, and there was a case where trouble was caused to subsequent processing. Although there is also a means by which use acid cleaning and also electrolysis removes metal contamination, since the pollutant which is not on an electrode is not removed, a field of the invention will be restricted remarkably.

**[0007]** The same problem is produced also when removing the metallic oxide generated on the front face of the metal thin film of the magnetic head. In the magnetic head, since the thin film of iron or an iron alloy is exposed into atmospheric air, it is necessary to remove the metallic oxide formed in the front face. Since the acid cleaning by strong acid etched a metal thin film and it could not be used at this time, it was difficult to wash and remove the metallic oxide of the magnetic head effectively.

**[0008]**

**[Problem(s) to be Solved by the Invention]** As mentioned above, by the washing approach of removing metal contamination using conventional strong acid, there was a problem that metal wiring or the metal thin film formed in the washed object front face was corroded, and it was damaged. Moreover, there is a problem that the front face of metal wiring or a metal thin film oxidizes at the rinsing process after acid cleaning. Furthermore, there is a fault of requiring waste fluid processing of the acid cleaning liquid which consists of strong acid.

**[0009]** This invention removes a metal, a metallic oxide, and a metal hydroxide as meltable in water by holding an oxidation reduction potential by melting hydrogen gas to pure water or electrolyte \*\*\*\*\* to the potential which metal corrosion produces, and there is little corrosion of metal wiring and a metal thin film, and it aims at offering the washing approach of removing effectively metal contamination, metallic-oxide contamination, and metal hydroxide contamination. Furthermore, in addition, waste fluid processing of a penetrant remover aims at

offering the easy washing approach.

[0010]

[Means for Solving the Problem] The washing approach of the configuration of the first of this invention for solving the above-mentioned technical problem The electrolyte water solution which melted the water which melted hydrogen gas, or hydrogen gas is constituted as a penetrant remover. And the second configuration In the washing approach of the first configuration, it constitutes having made PH of this water solution or less into nine as a description. And the washing approach of the third configuration The aerated water solution which melted the electric-field ion water or hydrogen gas which melted hydrogen gas is constituted as a penetrant remover. And the fourth configuration In the second or the washing approach of the third configuration, it constitutes having added the hydrogen peroxide to this penetrant remover as a description for a start. And the fifth configuration In the second or the washing approach of the third configuration, it constitutes having melted oxygen gas to this penetrant remover as a description for a start. And the manufacture approach of the semiconductor device of the sixth configuration It constitutes as a description having the process which washes a semi-conductor substrate using the second, the third, the fourth, or the washing approach of the fifth configuration for a start.

[0011] The artificer of this invention showed clearly that the penetrant remover which melted hydrogen gas in water or an electrolyte water solution as a result of continuing research wholeheartedly about the washing approach of the surface contamination matter containing a metallic element removes effectively metal contamination, a metallic oxide, and metal hydroxide contamination while the corrosion of metal wiring and a metal thin film is small by experiment. This invention was made based on this fact. In addition, the reason the water solution which melted hydrogen gas removes a contamination metal and a contamination oxide effectively is explained as follows from the standpoint of an oxidation reduction potential.

[0012] system containing the passive state film with which drawing 1 is PH - oxidation-reduction-potential Fig. of an iron - ferric acid ghost, and drawing 1 (a) consists of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , drawing 1 (b) —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  And  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  from — the system containing the becoming passive state film is expressed. Drawing 2 is PH - oxidation-reduction-potential Fig. of an iron - iron hydroxide, and is  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . And  $\text{Fe}_2(\text{OH})$  The included system is expressed. In addition, the oxidation reduction potential is displayed with the potential to a normal hydrogen electrode. Moreover, the potential which causes the oxygen evolution reaction and hydrogen generating reaction by the electrolysis of water is expressed with the dotted line a and the dotted line b in drawing 1, respectively. These PH - oxidation-reduction-potential Figs. are well-known things as a PURUBE diagram.

[0013] With reference to drawing 1 and drawing 2, iron oxidation / reduction reaction is insoluble by PH and the oxidation reduction potential (immunity). Field I, passive state (passivation) field RO, and corrosion (corrosion) It is classified into field Ha. In addition,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  A part of field which touches Insoluble field I of passive state field RO by the existing system is  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . It becomes field NI formed. Being the same and  $\text{Fe}_3(\text{OH})$   $\text{Fe}_2(\text{OH})$  By the existing system A part of field which touches insoluble field I of passive state field RO is  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . It becomes field HO formed. By the iron - ferric acid-ized iron system, it does not exist in PH10-PH14, and he does not exist in PH9-PH12 by the \*\*\*\* - iron hydroxide system, but iron corrosion field Ha exists as a wedge-shaped field in the range of the narrow oxidation reduction potential which meets the potential a which causes a hydrogen generating reaction to the field of low PH of the both sides, and high PH. In addition, in two or less PH, since a corrosion field exists in the range of a large oxidation reduction potential, iron, a ferric acid ghost, or an iron hydroxide is dissolved by strong acid. The dissolution of a ferric acid ghost, an iron hydroxide, and iron becomes easy, respectively, so that there must be PH and an oxidation reduction potential in a corrosion field and it separates from a boundary with insoluble field I and passive state field RO, in order for iron to dissolve as everyone knows.

[0014] With the first configuration of this invention, the electrolyte water solution which melted the water which melted hydrogen gas, or hydrogen gas is used as a penetrant remover. As for a penetrant remover, by melting hydrogen gas, an oxidation reduction potential becomes close to the potential a which causes a hydrogen generating reaction with reference to drawing 1. For this reason, this penetrant remover goes into iron corrosion field Ha easily also in the range with PH near neutrality. Therefore, the water or the water solution which melted hydrogen gas turns into a penetrant remover which dissolves near, iron, and a ferric acid ghost in neutrality. Since this penetrant remover is neutrally close to near and insoluble field I, it does not come to damage metal wiring and the metal thin film which were late as for the metaled dissolution rate, and were formed in the washed object front face of washing. However, it dissolves easily and the iron particle with big surface area is removed. In addition, in order to remove a ferric acid ghost and an iron hydroxide, the conditions which separate from passive state field RO are desirable, and, as for this viewpoint to hydrogen gas, it is desirable that it is close to saturation.

[0015] With this configuration, it is made by the penetrant remover with same etching operation of

decontamination and rinsing process after etching. Therefore, during rinsing, an oxidation reduction potential is in corrosion field Ha, and an oxide or a hydroxide is not formed in the front face of metal wiring on the front face of a washed object, and a metal thin film. For this reason, the situation where the passive state film is formed in the front face of metal wiring and a thin film does not happen like [ in the case of being based on the usual rinsing ].

[0016] Of course, when wiring on the front face of a washed object or damage on a thin film is not made an issue of, the penetrant remover concerning this invention can also be made into strong acid or a strong base. Even in this case, the optimal washing conditions for removing the contamination which consists of iron, a ferric acid ghost, and an iron hydroxide can be chosen by controlling the ratio of the dissolution rate of an oxide and a hydroxide, and iron by the dissolution of hydrogen gas, without damaging metal wiring. Moreover, the water or the water solution which melted hydrogen gas can be used for the rinsing process after acid cleaning, and formation of the passive state film at the time of rinsing can also be prevented.

[0017] In this invention, the high grade used for semi-conductor industry and the so-called pure water of high electric resistance can be used for water. Moreover, if there is no trouble in washing, a neutral nonelectrolyte water solution can also be used. Moreover, as for an electrolyte water solution, it is desirable to consider as weak acid with the small damage on metal wiring and metal thin film, for example, aerated water solution, and electrolysis ion water with easy and waste fluid processing. Since metal contamination can be washed and removed with this configuration, without using strong acid or a strong base, waste fluid processing of a penetrant remover is unnecessary or easy. Moreover, since it becomes acidity from neutral water, the dissolution of contamination is more easy.

[0018] With the second configuration of this invention, PH of a water solution, i.e., a penetrant remover, is made or less into nine in the washing approach of the first configuration. In this range, iron contamination can be certainly washed and removed in saturating hydrogen gas. In addition, although the above explanation is a thing about iron, the penetrant remover of the above-mentioned configuration does so the effectiveness about iron, and the same effectiveness also about the nickel, cobalt, and manganese which have the same field as iron in PH - oxidation-reduction-potential Fig.

[0019] Drawing 3 is PH - oxidation-reduction-potential Fig. of a nickel-oxide and a hydroxide. Drawing 4 is PH - reduction potential Fig. of a lead - oxide. I in drawing 3 and drawing 4, RO, and Ha are equivalent to insoluble field I of drawing 1, passive state field RO, and corrosion field Ha, respectively. In addition, in TO, a nickel hydroxide and a lead monoxide exist in stability to the field where passive state field RO touches insoluble field I, and nickel oxide and a lead dioxide exist in stability by other passive state field RO to it.

[0020] Although corrosion field Ha to whom the range of an oxidation reduction potential becomes [ in a neutral region ] narrow like iron at a wedge shape at a wedge shape is formed with this kind of metal with reference to drawing 2, there is a core of that oxidation reduction potential in the middle of the potential a which causes a hydrogen generating reaction, and the potential b which causes an oxygen decomposition reaction. Therefore, in order to wash contamination of this metal and an oxide effectively, it is necessary to control hydrogen concentration and to hold an oxidation reduction potential appropriately. That is, if hydrogen concentration is high and an oxidation reduction potential is low, a metal does not dissolve, if another side and hydrogen concentration are low, an oxidation reduction potential becomes high and between stable oxides or a hydroxide does not dissolve by passive state field RO.

[0021] With the fourth and fifth configurations of this invention, a hydrogen peroxide is further added in the water or the water solution which melted the hydrogen gas mentioned above, or oxygen gas is melted in it. By dissolving a hydrogen peroxide or oxygen gas, the oxidation reduction potential which hydrogen gas melted and changed to - side is pulled back at + side. Since hydrogen gas is saturated easily, it is difficult for it to control hydrogen concentration and to adjust an oxidation reduction potential. However, it is easy to add an oxidizer to the penetrant remover which melted hydrogen gas so much, and to adjust an oxidation reduction potential to it. Therefore, since an oxidation reduction potential can be easily adjusted according to PH of a penetrant remover, it is in the middle of the potential a from which corrosion field Ha as shows drawing 3 and drawing 4 starts a hydrogen generating reaction, and the potential b which causes an oxygen decomposition reaction, and suitable washing is made also to the metal with which a suitable oxidation reduction potential is not obtained in the penetrant remover saturated in hydrogen gas. In addition, it is [ control ] more trustworthier to use the hydrogen peroxide which exists in stability as a solution.

[0022] Metal contamination can be removed by using the washing approach of the first - the fifth configuration mentioned above for washing of the semiconductor wafer with which metaled wiring or a metaled thin film was formed, without damaging a semiconductor device. Therefore, the manufacture approach of a reliable semiconductor device is offered.

[0023]

[Embodiment of the Invention]

(1) Washing station drawing 5 is the example washing station conceptual diagram of an operation gestalt of this invention, and expresses the washing station used in the example of an operation gestalt of this invention. This washing station contains the part and spin washing station which manufacture a penetrant remover with reference to drawing 5. The part which manufactures a penetrant remover connects mixed equipment 1, the hydrogen injector 2, and heating apparatus 3 with a distributing water pipe 6, and is constituted.

[0024] It is chosen whether the pure water or the electrolyte water solution supplied from water supply opening 6a prepared at the tip of a distributing water pipe 6 passes along mixed equipment 1 by the switching operation of a bulb V1, V1a, and V1b. It is chosen whether similarly, it is chosen whether it passes along the hydrogen injector 2 by the switching operation of a bulb V2, V2a, and V2b, and it passes along heating apparatus 3 by the switching operation of a bulb V3, V3a, and V3b. Mixed equipment 1 adds hydrogen peroxide solution to pure water or an electrolyte water solution, and carries out stirring mixing. The hydrogen injector 2 carries out bubbling of the hydrogen gas to the purity or the electrolyte water solution filled in the tank, and melts hydrogen gas. Usually, the hydrogen concentration of purity or an electrolyte water solution is saturated by bubbling. Heating apparatus 3 heats purity or an electrolyte water solution, and makes it predetermined temperature. The pure water or the electrolyte water solution supplied from water supply opening 6a passes along either or the both sides of mixed equipment 1 or heating apparatus 3 as occasion demands in the hydrogen injector 2 and a list, and is changed into a penetrant remover.

[0025] The spin washing station 4 washes discharge and wafer 7 front face for a penetrant remover from delivery 6b which the wafer 7 which is a washed object is supported, and it is prepared on the susceptor which rotates in a horizontal plane at the distributing water pipe 6 back end, and carries out opening on a wafer 7. This spin washing station is the same as the conventional washing station.

(2) The cleaning effect verification-test (example 1) example 1 is an example using the penetrant remover which melted hydrogen to pure water. To flow rate the pure water for /of 10l. Hydrogen gas was melted using the hydrogen injector and it considered as the penetrant remover. When the flow rate of hydrogen gas is set to 10 - 100sccm The oxidation reduction potential of a penetrant remover [ as opposed to 7 and a normal hydrogen electrode in PH of a penetrant remover ] was -300mV - -400mV.,

[0026] This penetrant remover washed the silicon wafer for 10 minutes using the spin washing station 4, and change of the wafer surface concentration of Fe contamination before and behind washing was measured. consequently, the iron contamination on the front face of a wafer — the  $2 \times 10^{13}$  atom /  $\text{cm}^2$  before washing from — the  $1 \times 10^{10}$  atom /  $\text{cm}^2$  which is a measurement limitation It was removed below. Measurement of this iron contamination was made by total reflection fluorescence-X-rays equipment. Independently, as a result of washing the silicon wafer with which the pattern which consists of an iron thin film, aluminum thin film, and a copper thin film was formed in the front face on the same conditions, formation of the passive state film on the front face of a thin film was not observed under the microscope, and change of the thickness of a thin film was not observed, either.

[0027] Furthermore, the penetrant remover of the above-mentioned example 1 was heated at 60 degrees C with heating apparatus, and the silicon wafer was washed. the hydrogen concentration in the penetrant remover at this time — 30ppb it was . Washing result, It was the same as that of the above-mentioned example 1.

(Example 2) An example 2 is an example which used the electrolyte water solution. Bubbling of the carbon dioxide gas was carried out to pure water, and carbon dioxide gas was dissolved and it considered as the electrolyte water solution of abbreviation PH 5.5. This electrolyte water solution was replaced with and used for the pure water of an example 1, and bubbling of the hydrogen gas was carried out. it considered as the penetrant remover, and this penetrant remover washed the silicon wafer. Bubbling and the conditions of washing are the same as an example 1. The result was the same as that of an example 1.

(Example 3) An example 3 is an example which added hydrogen peroxide solution. Mixed equipment 1 is used for flow rate the purity for /of 10l., hydrogen peroxide solution is mixed 30%, and it is  $\text{H}_2 \text{O}_2$ . The hydrogen-peroxide-solution whose concentration is 0.01-1.0g/l. is manufactured. Subsequently, bubbling of the hydrogen gas is carried out, it was saturated, it considered as the penetrant remover, and the silicon wafer was washed using the spin washing station 4. Consequently, the residual surface concentration of Fe and nickel contamination was below a measurement limitation.

(Example 4) It is the example which replaced with the hydrogen peroxide solution of an example 3, and melted oxygen gas. To the pure water which carried out degasification beforehand and lowered dissolved oxygen concentration, bubbling of the hydrogen gas is carried out and it is melted to near the saturation. Subsequently, measuring an oxidation reduction potential, oxygen was melted and it considered as the penetrant remover until the oxidation reduction potential was set to 0.2V. When the silicon wafer was washed like the example 3, the result same about Fe and nickel contamination as an example 3 was obtained.

[0028]

[Effect of the Invention] Since the oxidation reduction potential of a penetrant remover can be adjusted to the potential suitable for washing by melting hydrogen gas to a penetrant remover according to this invention, the washing approach of removing effectively the contamination which consists of a metal, a metal hydroxide, and a metallic oxide can be offered without damaging metal wiring and a metal thin film.

[0029] Furthermore, the washing approach of contamination that water supply processing consists of an easy metal, a metal hydroxide, and a metallic oxide can be offered by using for the water solution of water or weak acid the penetrant remover which melted hydrogen gas.

[0030] For this reason, the place which contributes to the improvement in dependability and reduction of facilities in manufacture of a semiconductor device and manufacture of electronic equipment, and maintenance sets, and is, and it is \*\*.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] PH-oxidation-reduction-potential Fig. of an iron - ferric acid ghost

[Drawing 2] PH-oxidation-reduction-potential Fig. of an iron - iron hydroxide

[Drawing 3] PH-oxidation-reduction-potential Fig. of a nickel - oxide and a hydroxide

[Drawing 4] PH-oxidation-reduction-potential Fig. of a lead - oxide

[Drawing 5] The example washing station conceptual diagram of an operation gestalt of this invention

[Description of Notations]

1 Mixed Equipment

2 Hydrogen Injector

3 Heating Apparatus

4 Spin Washing Station

6 Distributing Water Pipe

7 Wafer

8 Susceptor

---

[Translation done.]



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-41262

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月13日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1		H 0 1 L 21/304	3 4 1 L
				3 4 1 G
21/306			21/306	G

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-194434

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月24日

(71) 出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号

(72) 発明者 杉田 雅博

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(72) 発明者 渡辺 信

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番  
1号 富士通株式会社内

(74) 代理人 弁理士 井桁 貞一

(54) 【発明の名称】 洗浄方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 金属配線を損傷することなく金属及び金属酸化物・水酸化物からなる汚染を除去する。また、廃液処理を容易にする。

【解決手段】 水素ガスを溶かした水又は水素ガスを溶かした電解質水溶液を洗浄液とする。電解質水溶液として、電界イオン水又は水素ガスを溶かした炭酸水溶液を用いる。さらに、これらの洗浄液に酸素又は過酸化水素を添加する。金属及びその化合物の溶解速度の比を、洗浄液の酸化還元電位の調整により洗浄に最適に制御する。また中性又は弱酸の洗浄液でも効果的に洗浄できるから、廃液処理が不要である。

(2)

特開平10-41262

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素ガスを溶かした水又は水素ガスを溶かした電解質水溶液を洗浄液とする洗浄方法。

【請求項2】 請求項1記載の洗浄方法において、該水溶液のPHを9以下としたことを特徴とする洗浄方法。

【請求項3】 水素ガスを溶かした電界イオン水又は水素ガスを溶かした炭酸水溶液を洗浄液とする洗浄方法。

【請求項4】 請求項1、2又は3記載の洗浄方法において、該洗浄液に過酸化水素を添加したことを特徴とする洗浄方法。

【請求項5】 請求項1、2又は3記載の洗浄方法において、該洗浄液に酸素ガスを溶かしたことを特徴とする洗浄方法。

【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5記載の洗浄方法を用いて半導体基板を洗浄する工程を有することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は被洗浄物表面に付着した金属及びその化合物を除去する洗浄方法に関する。

【0002】被洗浄物表面に付着した金属及びその化合物を含む汚染物質、例えば鉄、鉄酸化物及び鉄水酸化物を含む汚染物質を洗浄して除去する工程は、半導体装置の製造工程又は磁気ヘッドの製造、保守工程においてしばしば必要となる。

【0003】かかる洗浄工程では、被洗浄物表面に形成された微細配線又は金属薄膜を腐蝕して損傷することなく、被洗浄物表面に付着する金属及び金属化合物を除去する必要がある。また、洗浄液は容易に廃液処理できることが望まれる。

【0004】このため、汚染金属及び汚染金属酸化物を除去する洗浄方法において、金属薄膜の腐蝕が小さくかつ洗浄液の廃液処理が容易な方法が要望されている。

【0005】

【従来の技術】半導体装置の製造工程では、被洗浄物表面、例えば半導体基板の表面をアンモニア・過酸化水素溶液等の酸化剤により洗浄する工程が広く用いられている。ところが、酸化剤によって金属汚染物質、例えば鉄及びその化合物による汚染を除去することはできない。このため、従来は金属汚染を除去するために塩酸を用いた酸洗浄工程を追加することが一般的である。

【0006】しかし、被洗浄物表面に金属配線又は金属薄膜が形成されている場合、配線及び薄膜が酸洗浄により腐蝕され損傷するため、かかる金属配線又は金属薄膜が形成されている被洗浄物を酸洗浄することはできない。また、塩酸による洗浄方法では、酸性洗浄液の廃液処理に高価な設備を要する。さらに、酸洗浄後の水洗において金属配線及び金属薄膜の表面が酸化し、その後の処理に支障をきたす場合があった。酸洗浄を用いる他に、電気分解により金属汚染を除去する手段もあるが、

電極上にない汚染物質は除去されないため利用分野は著しく制限されてしまう。

【0007】同様の問題は、磁気ヘッドの金属薄膜の表面に生成した金属酸化物を除去する場合にも生ずる。磁気ヘッドでは鉄又は鉄合金の薄膜が大気中に暴露されているため、その表面に形成された金属酸化物を除去する必要がある。このとき、塩酸による酸洗浄は金属薄膜をエッチングするため用いることができないので、効果的に磁気ヘッドの金属酸化物を洗浄して除去することは困難であった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】上述したように、従来の塩酸を用いて金属汚染を除去する洗浄方法では、被洗浄物表面に形成された金属配線又は金属薄膜が腐蝕され損傷するという問題があった。また、酸洗浄後の水洗工程で金属配線又は金属薄膜の表面が酸化するという問題がある。さらに、塩酸からなる酸洗浄液の廃液処理を要するという欠点がある。

【0009】本発明は、純水又は電解質水溶液に水素ガスを溶かすことにより、酸化還元電位を金属の腐蝕が生ずる値に保持することで金属、金属酸化物及び金属水酸化物を水に可溶として除去するもので、金属配線及び金属薄膜の腐蝕が少なく、かつ金属汚染、金属酸化物汚染及び金属水酸化物汚染を効果的に除去する洗浄方法を提供することを目的とする。さらに加えて洗浄液の廃液処理が容易な洗浄方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための本発明の第一の構成の洗浄方法は、水素ガスを溶かした水又は水素ガスを溶かした電解質水溶液を洗浄液として構成し、及び、第二の構成は、第一の構成の洗浄方法において、該水溶液のPHを9以下としたことを特徴として構成し、及び、第三の構成の洗浄方法は、水素ガスを溶かした電界イオン水又は水素ガスを溶かした炭酸水溶液を洗浄液として構成し、及び、第四の構成は、第一、第二又は第三の構成の洗浄方法において、該洗浄液に過酸化水素を添加したことを特徴として構成し、及び、第五の構成は、第一、第二又は第三の構成の洗浄方法において、該洗浄液に酸素ガスを溶かしたことを特徴として構成し、及び、第六の構成の半導体装置の製造方法は、第一、第二、第三、第四又は第五の構成の洗浄方法を用いて半導体基板を洗浄する工程を有することを特徴として構成する。

【0011】本発明の発明者は、金属元素を含む表面汚染物質の洗浄方法について鋭意研究を続けた結果、水又は電解質水溶液に水素ガスを溶かした洗浄液が、金属配線及び金属薄膜の腐蝕が小さい一方、金属汚染、金属酸化物及び金属水酸化物汚染を効果的に除去することを実験により明らかにした。本発明はかかる事実に基づいてなされた。なお、水素ガスを溶かした水溶液が、汚染金

(3)

特開平10-41262

3

属及び汚染酸化物を効果的に除去する理由は、酸化還元電位の見地から次のように説明される。

【0012】図1は鉄-鉄酸化物のPH-酸化還元電位図であり、図1(a)はFe, O<sub>2</sub>からなる不動態膜を含む系を、図1(b)はFe, O<sub>2</sub>及びFe, O<sub>2</sub>からなる不動態膜を含む系を表している。図2は鉄-鉄水酸化物のPH-酸化還元電位図であり、Fe(OH)<sub>2</sub>及びFe(OH)<sub>3</sub>を含む系を表している。なお、酸化還元電位は標準水素電位に対する電位で表示している。また、水の電気分解による酸素発生反応及び水素発生反応

を起こす電位を、それぞれ図1中に点線a及び点線bで表している。これらのPH-酸化還元電位図は、ブルベダイアグラムとして周知のものである。

【0013】図1及び図2を参照して、鉄の酸化・還元反応はPHと酸化還元電位により、不溶(immunity)領域I、不動態(passivation)領域II及び腐蝕(corrosion)領域IIIに分類される。なお、Fe, O<sub>2</sub>が存在する系では、不動態領域IIの不溶領域Iに接する領域が一部Fe, O<sub>2</sub>が形成される領域IIとなる。同様に、Fe(OH)<sub>2</sub>とFe(OH)<sub>3</sub>が存在する系では、不動態領域IIの不溶領域Iに接する領域が一部Fe(OH)<sub>2</sub>が形成される領域IIとなる。鉄の腐蝕領域は、鉄-鉄酸化鉄系ではPH10~PH14の範囲で又鉄-鉄水酸化物系ではPH9~PH12の範囲で存在せず、その両側の低PH及び高PHの領域に、水素発生反応を起こす電位aに沿う狭い酸化還元電位の範囲で楔形の領域として存在する。なお、PH2以下では広い酸化還元電位の範囲において腐蝕領域が存在するため、強酸により鉄又は鉄酸化物若しくは鉄水酸化物は溶解される。周知のように鉄が溶解するには、PH及び酸化還元電位が腐蝕領域になければならない。また、不溶領域I及び不動態領域IIとの境界から離れるほど、それぞれ鉄酸化物、鉄水酸化物及び鉄の溶解が容易になる。

【0014】本発明の第一の構成では、水素ガスを溶かした水又は水素ガスを溶かした電解質水溶液を洗浄液として使用する。水素ガスを溶かすことにより、洗浄液は、図1を参照して、酸化還元電位は水素発生反応を起こす電位aに近くなる。このため、この洗浄液はPHが中性に近い範囲でも容易に鉄の腐蝕領域IIに入る。従って、水素ガスを溶かした水又は水溶液は、中性に近かつ鉄及び鉄酸化物を溶解する洗浄液となる。かかる洗浄液は中性に近かつ不溶領域Iに近いため、金属の溶解速度は遅く、洗浄により被洗浄物表面に形成された金属配線及び金属薄膜を損傷するには至らない。しかし、表面積の大きな鉄微粒子は容易に溶解され、除去される。なお、鉄酸化物及び鉄水酸化物を除去するには、不動態領域IIから離れる条件が好ましく、この観点から水素ガスは飽和に近いことが望ましい。

【0015】本構成では、汚染除去のエッチング作用とエッチング後の水洗工程とは、同一の洗浄液でなされ

4

る。従って、水洗中も酸化還元電位は腐蝕領域II内にあり、被洗浄物表面の金属配線及び金属薄膜の表面に酸化物又は水酸化物が形成されない。このため、通常の水洗による場合のように、金属配線、薄膜の表面に不動態膜が形成されるという事態は起こらない。

【0016】勿論、被洗浄物表面の配線又は薄膜の損傷が問題にされない場合は、本発明に係る洗浄液を、強酸又は強アルカリとすることもできる。この場合でも、水素ガスの溶解により、酸化物及び水酸化物と鉄との溶解速度の比を制御することで、金属配線を損傷することなく鉄、鉄酸化物及び鉄水酸化物からなる汚染を除去するに最適な洗浄条件を選択することができる。また、酸洗浄後の水洗工程に水素ガスをといた水又は水溶液を使用して、水洗時の不動態膜の形成を防止することもできる。

【0017】本発明において、水は、半導体工業に使用される高純度、高電気抵抗のいわゆる純水を用いることができる。また、洗浄に支障がなければ中性の非電解質水溶液を使用することもできる。また、電解質水溶液は、廃液処理が容易でかつ金属配線及び金属薄膜の損傷が小さな弱酸、例えば炭酸水溶液、電解イオン水とすることが好ましい。かかる構成では、強酸又は強アルカリを使用することなく金属汚染を洗浄、除去することができるから、洗浄液の廃液処理は不要又は容易である。また、中性の水よりも酸性になるから、汚染の溶解がより容易である。

【0018】本発明の第二の構成では、第一の構成の洗浄方法において、水溶液即ち洗浄液のPHを9以下とする。かかる範囲では、水素ガスを飽和させることで確実に鉄汚染を洗浄、除去することができる。なお、以上の説明は鉄についてのものであるが、上記の構成の洗浄液は、PH-酸化還元電位図の中で鉄と同様の領域を有するニッケル、コバルト及びマンガンについても鉄についての効果と同様の効果を奏する。

【0019】図3はニッケル-酸化物・水酸化物のPH-酸化還元電位図である。図4は鉛-酸化物のPH-還元電位図である。図3及び図4中のI、II及びIIIは、それぞれ図1の不溶領域I、不動態領域II及び腐蝕領域IIIに対応している。なお、不動態領域IIは不溶領域Iに接する領域へ、Iにおいて、ニッケル水酸化物及び一酸化鉛が安定に存在し、その他の不動態領域IIでは酸化ニッケル及び二酸化鉛が安定に存在する。

【0020】図2を参照して、この種の金属では、鉄と同様に中性域で楔状に酸化還元電位の範囲が楔状に狭くなる腐蝕領域IIを形成するが、その酸化還元電位の中心は水素発生反応を起こす電位aと酸素発生反応を起こす電位bとの中間にある。従って、かかる金属及び酸化物の汚染を効果的に洗浄するには、水素濃度を制御して酸化還元電位を適切に保持する必要がある。即ち、水素濃度が高く酸化還元電位が低くは金属が溶解せず、他

(4)

特開平10-41262

5

方、水素濃度が低くは酸化還元電位が高くなり不動態領域口で安定な酸化物間又は水酸化物が溶解しない。

【0021】本発明の第四及び第五の構成では、上述した水素ガスを溶かした水又は水溶液に、さらに過酸化水素を添加し又は酸素ガスを溶かす。過酸化水素又は酸素ガスを溶解することにより、水素ガスが溶けて一側に变化した酸化還元電位が+側に引き戻される。水素ガスは容易に飽和するため水素濃度を制御して酸化還元電位を調整することは難しい。しかし、水素ガスを多量に溶かした洗浄液に酸化剤を添加して酸化還元電位を調整することは容易である。従って、酸化還元電位を洗浄液のPHに応じて容易に調整できるから、図3及び図4に示すような腐蝕領域ハが水素発生反応を起こす電位aと酸素分解反応を起こす電位bとの中間にあり、水素ガスを飽和した洗浄液では適切な酸化還元電位が得られない金属に対しても、適切な洗浄がなされる。なお、溶液として安定に存在する過酸化水素を用いる方が、制御がより確実である。

【0022】上述した第一～第五の構成の洗浄方法を、金属の配線又は薄膜が形成された半導体ウエーハの洗浄に利用することで、半導体装置を損傷することなく金属汚染を除去することができる。従って信頼性の高い半導体装置の製造方法が提供される。

【0023】

【発明の実施の形態】

(1) 洗浄装置

図5は本発明の実施形態例洗浄装置概念図であり、本発明の実施形態例で使用された洗浄装置を表している。この洗浄装置は、図5を参照して、洗浄液を製造する部分とスピン洗浄装置とを含む。洗浄液を製造する部分は、混合装置1、水素注入装置2及び加熱装置3とを配水管8で接続して構成される。

【0024】配水管8の先端に設けられた給水口8aから供給された純水又は電解質水溶液は、バルブV1、V1a及びV1bの開閉操作により混合装置1を通るか否かが選択される。同様に、バルブV2、V2a及びV2bの開閉操作により水素注入装置2を通るか否かが選択され、また、バルブV3、V3a及びV3bの開閉操作により加熱装置3を通るか否かが選択される。混合装置1は、純水又は電解質水溶液に過酸化水素水を加え、攪拌混合する。水素注入装置2は、タンク内に満たした純粋又は電解質水溶液に水素ガスをバブリングして水素ガスを溶かす。通常はバブリングにより純粋又は電解質水溶液の水素濃度は飽和する。加熱装置3は、純粋又は電解質水溶液を加熱し所定の温度とする。給水口8aから供給された純水又は電解質水溶液は、水素注入装置2、並びに必要により混合装置1又は加熱装置3の何れか又は双方を通り、洗浄液へと変換される。

【0025】スピン洗浄装置4は、水平管内で回転する支持台上に被洗浄物であるウエーハ7を支持し、配水管

6

6後端に設けられウエーハ7上に開口する吐出口8bから洗浄液を吐出し、ウエーハ7表面を洗浄する。かかるスピン洗浄装置は従来の洗浄装置と同様である。

(2) 洗浄効果確認試験

(実施例1) 実施例1は、純水に水素を溶かした洗浄液を用いた例である。流量10リットル/分の純水に、水素注入装置を用いて水素ガスを溶かして洗浄液とした。水素ガスの流量を10～100sccmとしたとき、洗浄液のPHは7、標準水素電極に対する洗浄液の酸化還元電位は-300mV～-400mVであった。

【0026】この洗浄液によりスピン洗浄装置4を用いて10分間シリコンウエーハを洗浄し、洗浄前後のFe汚染のウエーハ表面濃度の変化を測定した。その結果、ウエーハ表面の鉄汚染は、洗浄前の $2 \times 10^{11}$ 原子/cm<sup>2</sup>から測定限界である $1 \times 10^{10}$ 原子/cm<sup>2</sup>以下まで除去された。この鉄汚染の測定は、全反射蛍光X線装置によりなされた。別に、表面に鉄薄膜、Al薄膜及び銅薄膜から成るパターンが形成されたシリコンウエーハを同一条件で洗浄した結果、薄膜表面の不動態膜の形成は顕微鏡下で観測されず、また薄膜の膜厚の変化も観測されなかった。

【0027】さらに、上記の実施例1の洗浄液を加熱装置で60℃に加熱してシリコンウエーハを洗浄した。このときの洗浄液中の水素濃度は30ppbであった。洗浄結果は、上述の実施例1と同様であった。

(実施例2) 実施例2は、電解質水溶液を用いた例である。純水に炭酸ガスをバブリングして炭酸ガスを溶解し、略PH5.5の電解質水溶液とした。この電解質水溶液を実施例1の純水に代えて用い、水素ガスをバブリングさせて洗浄液とし、この洗浄液によりシリコンウエーハを洗浄した。バブリング、洗浄の条件は実施例1と同様である。その結果は実施例1と同様であった。

(実施例3) 実施例3は、過酸化水素水を添加した例である。流量10リットル/分の純粋に混合装置1を用いて30%過酸化水素水を混合し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>濃度が0.01～1.0g/リットルの過酸化水素水溶液を製造する。次いで、水素ガスをバブリングして飽和させ洗浄液とし、スピン洗浄装置4を用いてシリコンウエーハを洗浄した。その結果、Fe及びNi汚染の残留表面濃度は測定限界以下であった。

(実施例4) 実施例3の過酸化水素水に代えて酸素ガスを溶かした例である。予め抜気して溶存酸素濃度を下げた純水に、水素ガスをバブリングして飽和近くまで溶かす。次いで、酸化還元電位を測定しつつ、酸化還元電位が0.2Vになるまで酸素を溶かして洗浄液とした。実施例3と同様にシリコンウエーハを洗浄したところ、Fe及びNi汚染について実施例3と同様の結果を得た。

【0028】

【発明の効果】本発明によれば、洗浄液に水素ガスを溶かすことにより洗浄液の酸化還元電位を洗浄に適した電

50

(5)

特開平10-41262

7

位に調整することができるので、金属配線及び金属薄膜を損傷することなく金属、金属水酸化物及び金属酸化物からなる汚染を効果的に除去する洗浄方法を提供することができる。

【0029】さらに、水又は弱酸の水溶液に水素ガスを溶かした洗浄液を用いることで、配水処理が容易な金属、金属水酸化物及び金属酸化物からなる汚染の洗浄方法を提供することができる。

【0030】このため、半導体装置の製造及び電子機器の製造、保守において信頼性の向上及び設備の削減に寄与するところがおおきい。

【図面の簡単な説明】

【図1】 鉄-鉄酸化物のPH-酸化還元電位図

\*【図2】 鉄-鉄水酸化物のPH-酸化還元電位図

【図3】 ニッケル-酸化物・水酸化物のPH-酸化還元電位図

【図4】 鉛-酸化物のPH-酸化還元電位図

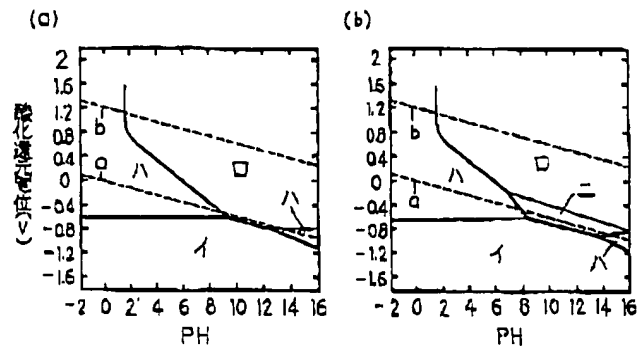
【図5】 本発明の実施形態例洗浄装置概念図

【符号の説明】

- 1 混合装置
- 2 水素注入装置
- 3 加熱装置
- 4 スピン洗浄装置
- 6 配水管
- 7 ウエーハ
- 8 支持台

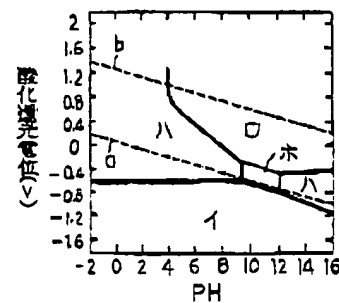
【図1】

鉄-鉄酸化物のPH-酸化還元電位図



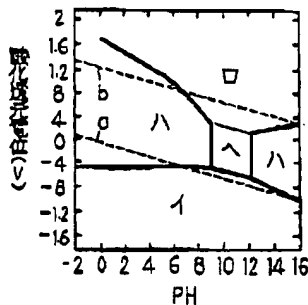
【図2】

鉄-鉄水酸化物のPH-酸化還元電位図



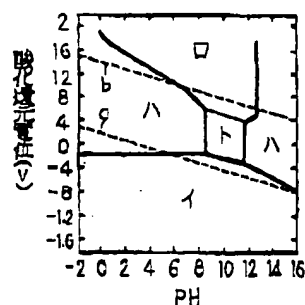
【図3】

ニッケル-酸化物・水酸化物のPH-酸化還元電位図



【図4】

鉛-酸化物のPH-酸化還元電位図



(6)

特開平10-41282

【図5】

本発明の実施形態の浄水装置概念図

